



TITLE:

ゾルゲル變化

AUTHOR(S):

山北, 逸郎

---

CITATION:

山北, 逸郎. ゾルゲル變化. 物理化學の進歩 1939, 13(2): 64-80

ISSUE DATE:

1939-04-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46180>

RIGHT:

# ゾルゲル変化

山 北 逸 郎

〔I〕 緒 言	変 化
〔II〕 ゾルゲル変化の種々の型	〔V〕 膠質粒子間に働く力
〔III〕 ゾルゲル変化の透電的研究	〔VI〕 ゲルの構造
〔IV〕 ゾルゲル変化の際の体積の	〔VII〕 結 語

## 〔I〕 緒 言

膠質化学の対象となる膠質物にはゾルとゲルとの二つの状態がある。大抵の物質は、之をゾルの状態に持つて行くことが出来ても、此のゾルを更にゲルの状態に持つて行くことは必ずしも可能でない。今の所ゲルになる物質は僅かに限られてゐる譯である。膠質化学の研究の大部分はゾルの研究でゲルの研究は實に寥々たるものである。ゲルの研究の中で最も重要と思はれるのは、その構造に關する問題である。膠質化学の體系が Graham に依つて確立されない以前から、此の問題は議論され、今なほ完全に解決されてゐない状態である。

物質構造の究明に一番有力な武器となつてゐる X 線に依り、色々の物質の構造が明らかにされた。ゲルの中でも殊に分散媒を失つたゲル即ち乾膠體 (Xerogel) は X 線に依りその構造を個體と同様に論ずることが出来るが、分散媒を多量に含んだ普通のゲルには、此れをそのまま利用して構造を論ずることが出来ない。又特殊のものを除いては限外顯微鏡に依つても、その構造を視ふことは出来ない。茲にゲルの構造に關する問題の六ヶ数さがある。

ゾルとゲルとの關係は密接でゾルからゲルへ又はその逆變化は連続してゐる。ゾルの性質の連続としてゲルを見んとする立場が、次に述べんとするゾルゲル變化の研究である。

## 〔II〕 ゾルゲル變化の種々の型

ゾルゲル變化の最初の研究は、水に於けるゼラチンや寒天の如き親水ヒドロゾルに就いて行はれた。此の場合のゾルからゲルへの變化は温度の降下に依り、又逆變化は温度の上昇に依つて起る。石鹼のヒドロゾルも此の型に屬する。

1923年に至り Szegvari と Schalek<sup>1)</sup> とに依り  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の如き無機物質のヒドロゾルに適量の電解質を加へたものは、そのまま放置してゲルになることが報告された。此のゲルは振盪或は攪拌に依つて元のゾルになり、放置すれば又ゲルに戻る。此れが所謂 "thixotropy" なる現象である。その後  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>2)</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>3)</sup>, ペントナイト<sup>4)</sup>, 酸性白土<sup>5)</sup>, 陶土<sup>6)</sup> 等の無機物質のヒドロゾルのみならず、有機物質に於ては蜜蠟<sup>7)</sup>, チベンゾイルトシスチン等のヒドロゾル、三醋酸纖維素のオルガノゾル<sup>8)</sup> 等にも此の現象が認められ、ゼラチンのヒドロゾル<sup>9)</sup> でも或條件の下に於ては thixotropy を示すと云ふことである。thixotropy の汎通性に依つてゲルの新領域が著しく擴張された。

一見奇妙なゾルゲル變化がある。それは或高い温度でゲルであるのが、温度が下ると却つてゾルになるのである。メチルセルローズのヒドロゾル<sup>10)</sup> は此の最も顯著な例である。その他ベヘン酸曹達のヒドロゾル、硝酸纖維素のオルガノゾルも此の中に入る。

以上は何れも熱可逆型である。珪酸のヒドロゾルより得られるゲルは、温度の變化によつて

元のゾルに戻らない。謂は、熱非可逆的ゾルゲル變化である。此のゲルをゾルに戻すには適當な解膠剤が必要である。

以上の他、熱可逆型ではあるが金属石鹼の *nujol* 溶液<sup>11)</sup> の如く溶液から直ぐゲルが出来、ゾルの状態が不明瞭なものがある。又  $\text{BaSO}_4$ 、種々の硫化金属や酸化金属のヒドロゾルの如く生成したゲルが不安定の爲に暫くすれば自然に凝結するものもある。

### 〔III〕 ゾルゲル變化の透電的研究

ゾルゲル變化の機構を考へるに當つて、第一に問題となるは、分散質粒子に対する分散媒の状態の變化である。分散質粒子そのものに歸せられる状態の變化があれば、之も考慮する必要がある。此の二點を調べる有力な手段として透電的研究がある<sup>12)</sup>。透電恒数の測定法の大要は本誌第三卷(紹介)111~115頁に磯谷延治氏に依つて紹介されてゐるので此處には觸れないこととする。

膠質溶液の透電恒数測定のための最初の系統的研究は、1921年より1923年に至る Errera<sup>13)</sup>, Fürth<sup>14)</sup> 及び Keller<sup>15)</sup> に始まる。測定結果には矛盾が多い。此れは主として測定方法の不完全さに歸せられる。即ち一般に極少量ではあるが電解質を含む水溶液は、多少とも電気傳導度を有する爲、斯様な系の透電恒数を正確に測定することに特別の困難が伴ふからである。近年に至る迄電解質水溶液の透電恒数に関する見解が可なり異つてゐた。Walden 及び共同研究者<sup>16)</sup>, Sack<sup>17)</sup>, Skanke, Schreiner<sup>18)</sup> 並に Weber<sup>19)</sup> 等は、水の透電恒数が電解質の添加に依り低下するのを見出した。之に反し、Wien<sup>20)</sup> 並に Jezewsky<sup>21)</sup> 及び Kamecki 等は極めて注意深い測定の下に、電解質の濃度の増加と共に透電恒数の上るのを確定した。多くの研究者達の違つた結果を批判するに、條件が一定でないのではどの方法が最も優れてゐるか斷定が出来ない。そこで實驗的に決定された數値よりも、寧ろ分散系の透電的研究の一般の見解はどうなつてゐるか、又分散系の性質に就いてどんなことが云へるかを概説し、ゾルゲル變化の研究に如何に利用されるかを述べることにする。

無極性膠質粒子を含むゾルの透電恒数の問題は、初め Wiener に依り、後程 Lichtenecker<sup>22)</sup> に依り、詳細に研究された一般的な場合の特例である。物質 A を物質 B の中に分散させた場合の系の透電恒数  $\epsilon$  は二つの純物質 A, B の透電恒数を夫々  $\epsilon_1, \epsilon_2$  とする時、一般に次の式で示される關係があるものとする。

$$f(\epsilon) = \delta f(\epsilon_1) + (1 - \delta) f(\epsilon_2) \dots\dots\dots (1)$$

茲に  $\delta$  は A 成分の容積濃度なり。

函数  $f(\epsilon)$  の實際の形に就いては次の如く色々の式が提出されてゐる。

$$f(\epsilon) = \epsilon \text{ (Silberstein)}$$

$$f(\epsilon) = \log \epsilon \text{ (Lichtenecker)}$$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \text{ (Clausius-Mossotti; Lorenz-Lorenz) } \dots\dots\dots (2)$$

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + u} \text{ (Wiener)}$$

上掲の式の中で (2) 式が電媒偏極の説に依つて理論づけられ一番よく使はれてゐる。Wiener は (2) 式は成分の透電恒数が  $m$  倍になると混合物の透電恒数も  $m$  倍にならなければならぬと云ふ靜電的な要求が満足されないの一般に妥當でないと云つてゐる。Wiener の式の  $u$  は粒

子の形に關係する量である。John<sup>29)</sup> が示した様に分散相の濃度が非常に小で粒子が球形である時 (2) 式の妥當であるのが期待される。勿論此の期待は、系に前から透電恒數に影響する状態即ち膠質粒子の偏極が現はれない時にのみ正しい。(2) 式からの偏倚は膠質粒子の偏極度を表はすことになる。

實際の測定結果に就いて考へてみる。乳濁液に於ては粒子は球形である。斯様な系は (2) 式の正否を検するに最も都合がよい。トランスホモーター油とパラフィン油中に於ける水、パラフィン油中の水と酒精の混合物、パラフィン油とワセリン中に於ける水銀等の乳濁液に付き共振法 (Resonanzmethode) に依つて測定された透電恒數は<sup>30)</sup>、(1)、(2) 式より計算したものよりも大となる。純分散媒と乳濁液間の透電恒數の差は、濃度と直線的關係がないのみならず、分散度が増すと共に増加する。之迄は透電恒數の小なる分散媒に關するものである。

Piekara は透電恒數の大なる分散媒の乳濁液を研究した。酒精と水との混合物中に於けるパラフィン油、水の中に於けるゴム、水の中に於けるベンゼンとクロ、ホルムの混合物、更に水の中やグリセリンの中に於ける水銀の乳濁液等につき透電恒數を測定した結果、(2) 式からの偏倚は非常に小さいものであること及び分散度の變化にも餘り影響のないことが解つた。

嚴密に球形をした液状膠質粒子を有する系に於ては (2) 式からの偏倚を生ぜしめる二つの形式が可能であるとされてゐる。第一は溶媒和効果 (Solvationseffekt) と呼ばれるもので、分散媒の分子は粒子との界面に於て自由に電場の方向に動かなくなり向方偏極 (Orientierungspolarisation) に寄與しなくなるから系の透電恒數は下る。右極性の分散媒に於て著しいと期待される効果である。

第二は粒子の周囲に存在する電氣二重層は系の全偏極を高めると云ふ二重層効果 (Doppelschichtseffekt) である。此の場合には透電恒數の上昇が起ると云はれてゐる。

乳濁液には常に安定剤が存在する。此の影響は極めて複雑で簡単に批判出来ない。

以上の系は、多くの經驗によれば疎液性であつて溶媒和の効果は著しい役割を演じてゐる様には思はれない。どんな場合に於ても透電恒數は (1)、(2) 式より期待される値より小さくない。非水乳濁液に於て見出された透電恒數は (1)、(2) 式より得られる値より大きいから二重層効果は非常に著しいものと思はれる。

多くの系特に油の中に於ける水或は水と酒精との混合物等の乳濁液の透電恒數が分散媒の油より大なることは二重層効果を假定しなくても説明出来る。水は僅かであるが油に溶ける。乳濁液の水滴中の水の分子偏極は、油に溶けた水のそれよりは小である。油へ溶けた薄い水の溶液に於て水の雙極子はそのまゝであるが、液體の水に於ては互に凝聚してゐる。従つて水のガス状態或は非常に薄い溶液に於ける場合に相當する “Einzelmoment” は 1.6 であるに反し液體の凝聚の状態に相當した “Massenmoment”<sup>31)</sup> は 0.8 に過ぎない。(1) 及 (2) 式に依り系の透電恒數を算出する際混合物に於ける成分の分子偏極は純水に於けるのと等しいと假定してゐる。乳濁液の生成に當つて水分子の一部は油の中へ凝聚しない形で溶けてゐる。これに依つて分子偏極はより系の透電恒數は計算値を越えることになる。

多數の懸濁膠質即ち疎液ゾルは、水と同じ透電恒數を有する。非常に僅かな濃度のゾルに於てその系の透電恒數は、(1)、(2) 式に依る計算値と殆んど違はないと云ふ結果になつてゐる。

Errera は Nernst 法により、Bredig の方法で作つた、 $\text{Ag}_2\text{S}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}_1$ 、 $\text{Ag}$ - のヒドロゾル  $\text{Cd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$  のアルコールゾル、アエリンブルーやベンゾブルブリンの様な色素溶液等の透電恒數は分散媒のそれと實際違はないことを示した。又彼は非常に鋭敏な方法により紅色金ゾルの透電

恒数は非常に僅かな誤差範囲で純水のそれを越えないことを見出した。此の発見は Keller がずっと以前に金ゾルの透電恒数は非常に小さくて約 60 の値を得てゐるのに對し注意を要する。Keller の此の低い値は溶媒和効果では疎水ゾルに期待出来ないものである。Pickara の測定に依り金ゾルの透電恒数は水のそれより小さくないことが解つた。Rock 及び Klosky<sup>26)</sup>等は銀ゾルに於て、Heymann は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ゾルに於て、Errera の発見が正しいことを確めた。Fricke<sup>27)</sup>は Nernst 法により  $\text{Au}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等のゾルの透電恒数が、水のそれと同じであることを認めた。

僅かの濃度でその透電恒数が既に水のそれを越えるゾルがある。分散質が水より大なる分子偏極を有するならば、系の透電恒数は上昇することが期待される。高い分子偏極は、粒子が非常に大なる永久雙極子能率を有するか、それとも電場の作用の下に極めて大なる能率が生ぜしめられるかに歸せられる。溶けた物質に依つて起る系の透電恒数の變化から定量的な結論を簡単に引出すことは出来ない。

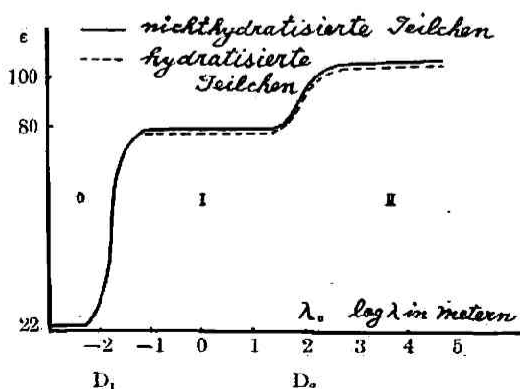
膠質溶液の透電恒数の法外に大なる値を初めて発見したのは Errera<sup>28)</sup>である。彼は熟成した  $\text{V}_2\text{O}_5$  ゾルの透電恒数が 100 を遙かに越えるのを発見した。1.1% のゾルは約 400 の透電恒数を有する。その限外濾過液は純水と等しく 82 の透電恒数を有する様になる。之より高い透電恒数の値は膠質粒子に基いてゐることが解る。

此等のゾルの透電恒数は温度の上昇と共に低下する。然し温度係数は純水の場合よりは大きい。

$\text{V}_2\text{O}_5$  ゾルの透電恒数の濃度に對する關係から Errera は稀薄溶液の場合に於ける Debye の方法に従つて、 $\text{V}_2\text{O}_5$  粒子の雙極子能率として  $415 \cdot 10^{-18}$  e.s.u. を得た。此の値は今迄に得られた低分子物質の最大のものの約 100 倍の大きさに當つてゐる。定性的には  $\text{V}_2\text{O}_5$  ゾルの透電恒数の温度係数が水のそれより大であることと一致する。水の様な有極性の溶媒を用いた溶液の透電恒数と濃度との關係から雙極子能率を計算することに異論があるが、分散媒の極性が非常に大きな誤差の原因になるとは考へられない。二、三の低分子物質に於て、分散媒として水を使つても又無極性物質を使つても雙極子能率の値は近似的に等しいことが解つてゐる。 $\text{V}_2\text{O}_5$  の場合は計算の爲に用ひられた 2000 と云ふ分子量は全く不確實である。何となればゾルの中には顯微鏡的の大きさから分子の大きさに互る粒子を含んでゐるからである。

Fricke 及 Havestadt は種々の酸化物ゾルの透電恒数を測り、その結果  $\text{Th}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Zn}$  等の酸化物ゾルは極めて薄い溶液に於ても非常に大なる透電恒数を有することが解つた。例へば  $\text{Th}$  の酸化物ゾルは 0.088 互原子/立の濃度で 112 の透電恒数を有する。

有極性媒體の透電恒数と測定の際に用ひられた波長との關係を考へてみると、異つた著者等の一見矛盾した結果は、それらの研究が種々の波長で行はれたと云ふ説明に依つて理解される。



第一圖

有極性の膠質粒子を含む水溶液には第一圖に示す様な事柄が期待される。1cm以下の超短波に於ては、近似的に電子偏極 (Elektronenpolarisation) 或は分子屈折 (Molekularrefraktion)  $P_{12}$  に等しい偏極を求めてゐることになる。ゾルの濃度が小さいから此の偏極は實際純水のそれと違はない。此の場合の分子偏極を  $P_1$  とせば

$$P_1 = P_{12} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \frac{M}{d} \dots\dots\dots (3)$$

$n$ ,  $M$ ,  $d$  は夫々水の屈折率, 分子量, 比重を表はす。此處に於ては透電恒数は屈折率の平方に等しい。交番電場の周波数が非常に大なる爲に水の雙極子も膠質粒子の雙極子も共に電場の方向に従ふことは出来ない。

次に波長を増し周波数の小なる部分に移ると水の雙極子は電場の振動に従ふことが出来るが膠質粒子は水より大なる雙極子能率を有する爲、その大きな惰性により、電場の振動に従ふことが出来ない。此の部分に於ては透電恒数の著しい上昇(約2から80に至る)がある。此の透電恒数の分散域を  $D_1$  として表はすと、 $D_1$  は水の雙極子に特有のものである。第一圖の曲線の I の部分に於ては偏極  $P_2$  は前述の  $P_{12}$  と水の向方偏極  $P_{OH_2O}$  よりなる。

$$P_2 = P_{12} + P_{OH_2O} = \frac{\epsilon_{H_2O} - 1}{\epsilon_{H_2O} + 2} \frac{M_{H_2O}}{d_{H_2O}} \dots\dots\dots (4)$$

$\epsilon_{H_2O}$  は水の透電恒数,  $M_{H_2O}$  は水の分子量,  $d_{H_2O}$  は水の比重を表はす。

更に長波長の部分に移つて行くと同極性の膠質粒子が電場の振動に従ふ様になる。此の場合の偏極  $P_3$  は前掲の  $P_{12}$ ,  $P_{OH_2O}$  と膠質粒子の雙極子の向方偏極  $P_{OK}$  とよりなる。

$$P_3 = P_{12} + P_{OH_2O} + P_{OK} = \frac{\epsilon_{sol} - 1}{\epsilon_{sol} + 2} \frac{f_{H_2O} M_{H_2O} + f_K M_K}{d_{sol}} \dots\dots\dots (5)$$

$f_{H_2O}$ ,  $f_K$  は、水並に膠質のモル分率,  $M_{H_2O}$ ,  $M_K$  は水並に膠質粒子の分子量を表はす。

透電恒数の第二の分散域  $D_2$  が出来、その値は80を越えて第一圖の曲線 II の部分に移る。非常に長波長になつても一定値を保つ。此の第二の分散域  $D_2$  は膠質粒子が極性を有する時始めて表はれる。どの波長で表はれるかは、粒子の大きさ、分散媒の粘度、更に温度に關係する。粒子の大きさを増すに従つて  $D_2$  は長波長の部分に移つて行く。

透電恒数の第二の上昇が波長の増加と共に現はれることは、Errera が始めて  $V_2O_5$  ゾルに就いて見出した。第一表は彼の測定値を示す。

此の  $V_2O_5$  ゾルの粒子の強い偏極性は何に基いてゐるかの問題となる。Errera は之に對して次の様な説明を與へてゐる。 $V_2O_5$  ゾルは熟成されると限外顯微鏡に依つて Szegvari の閃光現象 (Funkelphänomen) を示すこと。又 Freundlich<sup>29)</sup> 並にそ

の協力者が示した様に流動複屈折、電氣磁氣屈折等が認められること及びチンダル光の偏光解消の著しいこと<sup>30)</sup>等の事實から、粒子は棒状をしてゐると考へられてゐる。此の粒子が棒状であることが強い偏極性の原因とされてゐる。新しいゾルは透電恒数の上昇もなく又光學的異方性も示さない。熟成が進むと此の兩方の現象が表はれる。流動複屈折は流動速度の増大と共に強くなる如く、Errera は透電恒数も電場の強さを増すに従つて

第一表

波長 (米)	透電恒数
298	125
374	141
414	150
485	199
550	212
614	232
667	254
725	267
815	316
903	334
935	361
1008	392



上つて行くことを見出した。電場の強さの効果に関する Errera の測定値の妥當性は Fürth, Blüh 等に依つて問題とされ、彼等の見解では Errera の発見したる高さに及ぶものとは期待出来ないとしてゐる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ソルの粒子が細長い形をしてゐることに異論はないが、永久雙極子能率を有するか否かは疑問である。Kruyt<sup>20)</sup> は低周波の交番電場に置いたソルを限外顯微鏡に依つて觀察しても、ソルの粒子の電場の方向に配列せんとするのが認められないので、永久雙極子能率はないと云つてゐる。よし此の事實が起つても、觀察出来るか否かは疑はしい。

親液ゾルの透電恒数測定は Keller, Fürth, Blüh 達に依つて始められた。彼等は多數の親水ゾルの透電恒数が分散媒のそれより非常に低下するのを見出した。又生物體液は透電恒数が水よりも相當高いことを発見した。之等の測定は、測定方法が餘り完全でない時代に行はれたので測定値の正否は確かでない。近年に至り親水ゾルの透電恒数に關して立つた研究が Marinesco, Errera, Haller 等によつて行はれた。蛋白質に就いて充分長波長のみが使はれたが可なり透電恒数の上昇があることが認められた。

根本的には疎液ゾルの場合と親液ゾルの場合とで差異はない。親水ゾルに於ても、分子偏極が電子偏極  $P_{12}$  と水分子の向方偏極  $P_{0120}$  からなり、膠質粒子が偏極に何の寄與もしない第一圖の曲線 I の部分に相當する範圍と、更に波長を増して、粒子が極性を有すれば、その雙極子が向方偏極に入つて来る同圖の曲線 II の部分に相當する範圍がある。蛋白質や多糖類の如き親水性の膠質に於ては、粒子が強い雙極子能率を有してゐることが問題となる。此等の分子は多くの極性基を有してゐる。極性基が多くあつても巨大分子の中で比較的均等に分布されてゐるならば少くとも蛋白質の場合に見出された様な高い雙極子能率を有することは期待出来ない。蛋白質の分子は兩性電解質であるから、水溶液中では一部分イオンとして存在し、此の結果高い雙極子能率を有してゐるものと考へられてゐる<sup>21)</sup>。アミノ酸の様な低分子兩性電解質の水溶液は Fürth, Blüh 等に依つて可なり透電恒数の上昇があることが示されてゐる。一方普通の電解質の存在では透電恒数の上昇は極く僅かである。此の永久雙極子能率の他に、二重層特にイオン氛の偏極がどんな役割をしてゐるか實驗的に決定するのは困難である。

親水膠質に於ては或る點で透電恒数の波長に對する關係が疎水膠質と異つてゐる。此の違いは親水膠質の特性に重要なものである。疎水膠質溶液は第一圖の曲線 I の部に於て實際水と餘り變りない透電恒数を有する。親水膠質溶液は此の部に於て水より幾らか小さい透電恒数を有する。即ち此の系の膠質粒子は、多量の水分子を結合してをり、周波数が餘り小でなければ結合されてゐない水分子は場の振動に従ふが、結合された水分子は場の振動に従ふことが出来ないで系の向方偏極に寄與しない。従つて透電恒数は小になる。Marinesco<sup>22)</sup> はゾルの透電恒数と水のそれとの差から溶媒和度が決定出来ると云つてゐる。

膠質粒子の雙極子が偏極に何の寄與もしない第一圖の曲線 I の部に於ける分子偏極  $P$  は、

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} (M_1(c_1 + c_2) + M_2c_3) \frac{1}{d} = \pi_1c_1 + \pi_2c_2 + \pi_3c_3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

茲に  $\epsilon$  及  $d$  は夫々ゾルの透電恒数及比重、 $M_1$  は水の分子量、 $M_2$  は溶けた膠質の分子量 (幾らか不確實な量である)、 $c_1$ ,  $c_2$  は夫々膠質粒子に結合してゐない水及び結合してゐる水のモル分率、 $c_3$  は膠質粒子のモル分率、 $\pi_1$  は遊離の水の分子偏極、 $\pi_2$  は膠質粒子に結合せる水の分子偏極、 $\pi_3$  は膠質の電子偏極を表はす。

有極性の膠質粒子が電場の方向に従ふことの出来る第一圖の曲線 II の部分に於ては、粒子

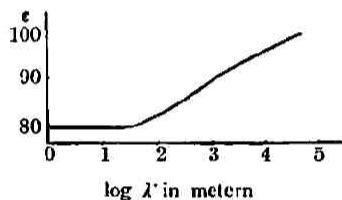
の雙極子の向方作用と熱運動に依る妨害作用との一種の統計的釣合が各温度に於て定まり、それに應じて平均の向方偏極の値が示されると云ふ。Debye の理論に依り導入される項を考慮しなければならない。

$$P' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} (M_1[c_1 + c_2] + M_3 c_3) \frac{1}{d} = \pi_1 c_1 + \pi_2 c_2 + c_3 (4/3 \cdot \pi N_L [\alpha + \mu^2/3kT]) \dots \dots \dots (7)$$

茲に  $N_L$  はロシュミット数,  $\alpha$  は膠質粒子の偏極度,  $\mu$  は膠質粒子の雙極子能率,  $k$  は Boltzmann の恒数,  $T$  は絶対温度を表はす。

理論的には上の式から稀薄溶液に關して, Debye が行つた同じ方法で膠質粒子の雙極子能率を計算することが出来る。此の場合水和に依る水分子の一部の固定を顧慮する必要がある。

Errem<sup>34)</sup> は短波長は共振法により, 300米以上の長波長は Nernst 法に依つて 2 乃至 30000 米の波長の廣い範圍に亘つて純度の高い蛋白質溶液の透電恒数を測定した。第二圖は 3.3 % のヘ



第 二 圖

モグロビン溶液に關する測定結果を示す。膠質粒子が偏極に寄與しない範圍に於ては唯僅かに系の透電恒数は水より下る。3 乃至 4 % 程度の濃度のゾルに於て, 透電恒数は水より 2 乃至 3 單位程下にある。之は比較的水和の少いのに歸せられる。Marinesco はゼラチン, 血清アルブミン, 卵アルブミンに付き水和系数 (Hydrophylic koefizienten)  $H$  (一瓦の蛋白質に結合せる水の瓦數) を定義し, 之は 0.1 と 0.5 との間にあることを見出した。然し他の研究者に於ては同一

の蛋白質に付き測定値が非常に異つてゐる。Marinesco はヘモグロビンに付き,  $H=2.7$  なる値を出した。ヘモグロビンは強く水和してゐると云ふ。假定には全く經驗的根據がない。吾人は Errera の測定を考慮の基礎に置くならば蛋白質粒子に結合せる水分子の量は今迄一般に考へられてゐたよりは遙かに少いことになる。Errera と Marinesco との測定値の非常な違ひは, 透電的に定められた親水性を個々の膠質粒子に適用するのは早尙なることを示すものと思はれる。

Marinesco はゼラチンゾルに付き  $pH=6.6$ , 波長 6.5 米に於て, 濃度 0.75% 迄は殆んど直線的に濃度の増加と共に  $\epsilon=108$  迄増加するが, それ以上の濃度に於ては飛躍的に透電恒数は下り, 2 乃至 3% の濃度に於て 80 なる値を得た。彼は此の事實を次の如く説明してゐる。稀薄溶液に於ける透電恒数の増加はゼラチンの雙極子に基いてゐる。0.8% 以上では雙極子より能率の零となる凝集體を生ずる。濃度の増大と共に凝集體は増加し従つて透電恒数は下る。透電恒数が突然下る濃度はゲルの生成が顯著になる濃度と一致することを示した。May 及 Schaefer は Marinesco の發見を確定することが出来なかつた。

70% の酒精に可溶の蛋白質として  $\gamma$ -globulin がある。此の溶液は電氣傳導度に基づく實驗誤差が少くなる利益がある。斯様な系の測定が Wyman jun<sup>35)</sup> に依り温度  $0^\circ C$  から  $80^\circ C$  に亘り波長 6 米から 260 米の範圍で行はれた。短波長で低温に於ては溶液の透電恒数は溶媒より小であるが高温では大になる。此の一見注目すべき現象は 6 米附近の波長で丁度透電恒数の分散が起る爲であると彼は説明してゐる。温度が上ると此の範圍は短波長の方へずれる。粘度は温度の上昇と共に減少するから高温に於ては雙極子は既に短波長で電場の振動に従ふ様になる。第一圖に従つて考慮して見るならば低温の場合は曲線 I の部分になり, 高温の場合は曲線 II の部分になる。



Marinesco と Errera は膠質粒子の雙極子が偏極に寄與しない範圍の波長で、ゾルの透電恒數を測定し純分散媒のそれとの差から溶媒和を求めた。此の事柄を示すに Haller と Orloff<sup>30)</sup> は Wo. Ostwald の提議に従つて別の表はし方をした。研究すべき系として彼等は種々の溶媒に於ける醋酸纖維素を選んだ。異つた濃度の溶液の比偏極 (Specifischepolarisation) を Debye の方法で計算し、全偏極 (Gesamtpolarisation)  $P$  は、溶媒の偏極  $P_1$  と溶質の偏極  $P_2$  とから加成性に構成されるとして次の式を提出した。

$$P = c_1 P_1 + c_2 P_2 \dots\dots\dots (8)$$

茲に  $c_1, c_2$  は分散媒及分散質の濃度である。醋酸纖維素を種々の溶媒に溶して  $P_2$  を求めてみると  $P_2 = 0.65 \text{ccm}$ 。此の値は加熱して始めて醋酸纖維素を溶かす溶媒、シクロヘキサン、シアセトンアルコール、ベンゾイルアルコール等に就いてゐる。アエリン、トルイジン、醋酸メチル、メチルグリコール等低温で醋酸纖維素を溶かす溶媒に就いては  $P_2$  は更に小になる。此等の溶媒に就いて醋酸纖維素そのものの偏極が小になると假定すべき理由がないから、溶媒の一部分は膠質粒子に固定されて、その向方能力がなくなると偏極損失 (Polarisationsverlust) が起ると考ふべきである。斯くて系の全偏極  $P'$  は

$$P' = c_1 P_1 + c_2 P_2 - c'_1 P_0 \dots\dots\dots (9)$$

茲に  $P_0$  は分散媒の向方偏極、 $c'_1$  は膠質粒子に結合せる溶媒の濃度を表はす。

Haller 及 Orloff の計算に依れば、此の溶媒和は醋酸纖維素 1 瓦に付き 0.1~0.4 瓦である。醋酸纖維素の溶液を非常に粘稠にする溶媒が、此の方法により強く溶媒和の起つてゐることを示す所のものでないことは注意すべき事柄である。逆に溶媒和の強く起つてゐることを示すものが却つて粘度の低いものであることは粘度と溶媒和との間に簡單な關係の成立しないことを示すものである。上述の系に於ては、高粘度の原因は強い溶媒和の爲でなく溶液中に凝集體の生成する爲であると考へられてゐる。

ゾルがゲルになると膠質粒子のブラウン運動は停止し、従つて膠質粒子が向方偏極に寄與する波長の範圍で測定した系の透電恒數の低下から膠質粒子に歸せられる偏極の割合が少くとも一部分消失したことが解る。膠質粒子の運動が全然消失するならば、系の透電恒數は水の値或は溶媒和の爲にそれ以下に下らなければならぬ。斯様なことは膠質粒子が、ゲルになつても一部分運動してゐる限り必ずしも起らない。此の波長の範圍に於て測定された透電恒數の低下は種々のゾルゲル變化の際に見出されてゐる。Kallmann 及 Kreidl<sup>31)</sup> は thixotropic な  $V_2O_5$  ゾルのゲル化の際系の透電恒數は 87 より 82 に下ることを見出し、Fricke 及 Havestadt はゼラチンの場合、95 から 87 に下り錫酸ゾルの場合は上昇するのを認めた (之は同時に起る結晶の成長が關係するものと思はれる)。上記の測定は波長 50 乃至 450 米で行はれた。ゼラチンの様な細粒のゾルで數軒に及ぶ長波長の測定ではゲル化の際に透電恒數の減少は起らない。斯様な低周波に於てはゼラチンの粒子は、向方偏極の能力を失はないで電場の振動に従ふものと思はれる。

膠質粒子が偏極に何の寄與もしない範圍の波長で測定された透電恒數から如何なることが期待されるか、ゾルからゲルへの變化の機構が膠質粒子のブラウン運動を失ふことにのみ存するならば、その際系の透電恒數は一定に保たれなければならぬ<sup>32)</sup>。ゲルに於て膠質粒子をその位置に停止さす力の本性を確實に知らないでは説明が困難の様である。Hardy<sup>33)</sup> や Trillat<sup>34)</sup> の固體表面に於ける液體の舉動に關する實驗から、ゲル化は膠質粒子間に定位を取つた水の分子に依つて幾らか固定された層を生じ、或は水の分子の變位が低下して弛緩時間 (Relaxationzeit)

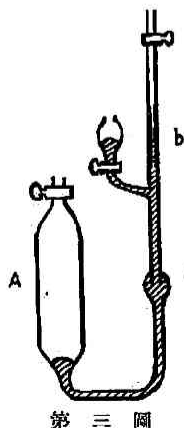
の大きい層が出来てゐると假定される。若し斯うだとすれば水分子の向方偏極は、ゾルからゲルへの変化の際低下し従つて系の透電恒数は下らなければならぬ。Kistler<sup>(41)</sup>の實驗では 32.7 cm の如き超短波に於て、ベントナイト、 $V_2O_5$  の様な thixotropic な系及びゼラチン溶液は、ゲル化の際殆んどその透電恒数は變化してゐないし、又 Denekamp 及び Kruyt<sup>(42)</sup> は 261 米の波長に於て、寒天及ゼラチンゾルの透電恒数を測定し、ゲル化の際、ゼラチンは透電恒数が水のそれに對する比に於て 1.075 から 1.058 に低下し、寒天の場合は不變であると云ふ結果を得てゐる。櫻田一郎氏及李升基氏<sup>(43)</sup>等は種々の崩壊度の醋酸纖維素クロロホルム溶液にベンゼンを添加することに依つて生成する thixotropic な系の透電的研究をされ、300 米の波長ではゾルゲル變化の際、系の透電恒数に變化がないことを認められた。要するに thixotropic な系のゾルゲル變化の際、膠質粒子が向方偏極に寄與しない波長の範圍で測定された透電恒数は殆んど不變であるとみてよい。従つて分散媒は、ゾルとゲルとの場合とで、膠質粒子に對する状態に變化がないことになる。

#### [IV] ゾルゲル變化の際の體積の變化

Wo. Ostwald 及び Haller<sup>(44)</sup>等は膠質粒子が棒状或は複雑な構造をしてゐるならば、その形に基いて溶媒分子は、膠質粒子との間に力が作用しなくても、遊離の分子と見做されない状態にあると云つてゐる。此の際には密度の變化が普通の方法で認められない程度のものである。膠質粒子と分散媒との間の引力によつて出來た吸着層は、遊離の液體よりも密度が大であると考へてよい。何故なれば親水性の膠質を水に溶解させたり、膨潤させたりすると全系の體積が可なり減少する。之は水和層の水が膠質粒子と水の雙極子との間の引力によつて收縮した爲と解されるからである。

ゾルゲル變化が膠質粒子の脫水又は水和を伴ふならば、體積の變化が期待されるものとして Heymann<sup>(45)</sup>は各種のゲルに付き、それがゾルゲル變化の際の比重の變化を第三圖に示す様な簡單にして鋭敏な膨脹計を用ひて測定した。A にゾルを、B に水銀を入れる。體積の變化は b の部の水銀のメニスカスの動きによつて知る。b に於ける 1 cm の變化は 0.0016 cc にして A の容量約 80 cc なる故、精密度はゾルの全容積の 0.0002% となる。此の裝置を溫度變化が 0.003°C 以内になる電氣恒温槽に入れて測定を行つた。

第二表はゾルゲル變化の際體積の増加を來すメチルセルローズに就いての測定結果を示す。



第三圖

第二表  
1.62%メチルセルローズ+0.1モル  $K_2SO_4$

時 間	メニスカスの読み (cm)	溫 度 (35.7°C) (Beckmann 寒暖計の読み)
1	13.21	5.140
3	13.36	5.142
26	13.60	5.142
50	13.82	5.142
122	13.84	5.144
150	13.83	5.143

體積の増加は0.0012%に當る。此の場合は粒子の脱水が、ゾルゲル變化の第一段階として起り、此の變化が進行してゐる間は或程度に凝結が起り、斯くして出來た粒子は弛い網狀組織を作りゲルになると推定されてゐる。

第三表はゾルゲル變化の際、體積の變化が殆んど認められない thixotropic な系として  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ゾルに関する測定値である。此の場合にはゾルゲル變化の際、水分子の状態に變化がない。此の事柄は透電的研究結果とよく一致するものである。

第 三 表  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  9.44% + NaCl

時 間	メニスカスの読み (cm)	溫度 (Beckmann 寒 度計の読み)
0	—	4.722
$\frac{1}{2}$	12.50	4.722
1	12.50	4.722
$1\frac{1}{2}$	12.48	4.720
3	12.50	4.720
5	12.50	4.718
24	12.52	4.720
47	12.52	4.718

第 四 表  
7.6%  $\text{SiO}_2$  + 1.87N HCl

時 間	メニスカスの読み (cm)	溫度 (Beckmann 寒 度計の読み)
$\frac{1}{2}$	17.06	5.220
$1\frac{1}{2}$	22.06	5.221
3	27.10	5.222
5	29.68	5.220
24	38.90	5.22
78	45.50	5.224
240	52.80	5.220
720	59.00	5.210
2040	64.20	5.210

第四表は熱非可逆的なゾルゲル變化をする珪酸ゲルに就いての結果を示す。此の場合は特に體積の變化が著しく且つ長期間連續してゐる。重合としての化學的變化が此の著しい體積變化の原因であり、ゲルが生成して後も此の變化が続いてゐるものと解されてゐる。

第五表はゾルゲル變化の際體積の減少が起るゼラチンゾルに就いてのものである。

第 五 表

ゼラチン溶液	メニスカスの差 (cm)	體積變化	100gr ゼラチンに就いての體積變化 (cc)
4.2%			
pH 5.5	1.30	-0.0026%	-0.052
pH 8.8	1.40	-0.0028%	-0.056
6%			
pH 5.5	1.70	-0.0034%	-0.057
pH 8.8	1.60	-0.0033%	-0.056

100 互のゼラチンに對する體積變化の割合は、pH に無關係に大體一定値を示す。Heymann はゼラチンゾルのゲル化の際、既に多量の水を吸着せる膠質粒子が更に吸着の量を増すのでであると考へてゐる。

Krishnamurti<sup>(6)</sup> は寒天のゾルゲル變化の際の體積の増減を測定し、恒溫に於て體積の減少が

起るのを見出した。此の原因を水和の増加に歸してゐる。此の假定はゼラチンを水に溶かした時の體積の收縮が、ゲルの出來る低溫の場合、ゾルの出來る高溫の場合よりも一層大きいと云ふ Taffel や The Svedberg の實驗結果と一致するものである。

等電點のゼラチンゾルがゲルになると、或程度にゼラチン分子の凝聚の起ることが認められてゐる。ゾルがゲルになると、ゼラチン分子とその凝聚體との間の平衡が後者の方へずれるものと思はれる。此の凝聚には水分子の脱着を伴はないことが Bungenberg de Jong<sup>(7)</sup> 及 Katz<sup>(8)</sup> 等の研究から知られてゐる。膨脹計による測定ではゾルゲル變化の際水和度が僅かに増加した

ことを示してゐる。凝聚と水和度の増加は互に關係がない。凝聚量はゼラチン溶液の pH に關係するが水和度の増加は pH に無關係である。Kistler に依つて測定された透電恒数が、ゼラチンのゾルゲル變化の際不變である事實は水和度の増加の假定に矛盾してゐる様に思はれるが、此の方法が水和度の僅かの變化を検出することが出来る程鋭敏であるか否か疑はしい。ゾルゲル變化の際の水和度の變化は全水和度の數%に過ぎない。全水和度の透電恒數に及ぼす効果は膠質粒子の向方偏極に寄與しない波長の範圍に於て水の透電恒數と膠質溶液の透過恒數との差に相當する。此の差は5%のゼラチンでは0.2以下である<sup>40)</sup>。之は恐らく傳導度を有する系の透電恒數測定の誤差範圍に入つてゐると見てよい。

水和度の變化によりゾルゲル變化が起つたものであると云ふ考へ方には、反對説がある。Heller 及び Vassy<sup>50)</sup> 等は異つた條件の下に於けるゲルの透明度の變化の測定から、ゾルゲル變化は膠質粒子の凝聚に依つて起り、水和及脱水は此の凝聚速度に影響を及ぼすに過ぎないものとしてゐる。平田文夫氏<sup>51)</sup>は散光強度の測定からゼラチンゾルがゲル化の際、膠質粒子に容積の増加が起らないこと、従つて水和は認められないこと、又各種溫度に於ける水の透電恒數とゼラチンゲルの剛性との關係から、ゲル化は膠質粒子間に働く力が釣合ひ、その結果ブラウン運動の停止によつて起るものと考へられた。

### 〔V〕 膠質粒子間に働く力

膠質粒子間に働く力を明らかにすることは現代の膠質化學の最も重要な課題の一つである。此の力を直接測ることは甚だ困難なことで、適當な方法を見出されてゐないが、次に述べる。Buzagh<sup>52)</sup>の實驗は膠質粒子間に働く力の假定を有力ならしめる例として舉げられる。顯微鏡的大さの粒子を含む石英懸濁液を第四圖に示す



第 四 圖

様な硝子管に入れ、管の中央の球狀部分に取付けた板の上に一定時間に沈降させた粒子の数を顯微鏡で數へる。次に裝置を顛倒して一定時間後、落ちないで板に附着してゐる粒子の数を數へる。此の兩者の比を“Haftzahl”と名付けた。實驗結果は第六表に示す通りである。

Haftzahl は板を作る物質に依つて異ることが第六表より分る。

第七表より Haftzahl は粒子の大きさに依つて支配されることが解る。粒子の大きさに依り Haftzahl に極大値のあるのは、板と粒子の間の引力が表面の作用と考へなければならぬことを示すものであるとし、Buzagh は次の如く説明し

第 六 表

0.143mm の 底面の粒子數	0.143mm の平 面の吸着粒子數	Haftzahl の 平 均
1) 石 英 板		
190	82	
206	96	
197	89	
193	98	
225	91	
202	91	45.1
2) 硝 子 板		
240	168	
226	177	
252	154	
234	150	
203	180	
231	163	72.3

第 七 表

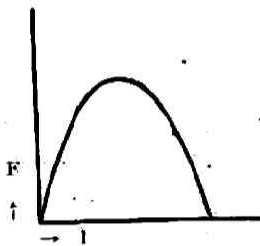
粒 子 の 大 き	Haftzahl
<1 $\mu$	8.5
1~2 $\mu$	7.8
2~3 $\mu$	98
7~8 $\mu$	22
12 $\mu$	9.4
20~21 $\mu$	6.5
32 $\mu$	0

てゐる。簡單の爲に粒子を其の一辺が1なる立方體と假定し、相對する二面は板に並行してゐるものとする。單位表面に働く力を  $p$  とし、 $\rho$ ,  $\rho_0$  を夫々粒子及分散媒の密度とし、 $g$  を重力の加速度とすれば、

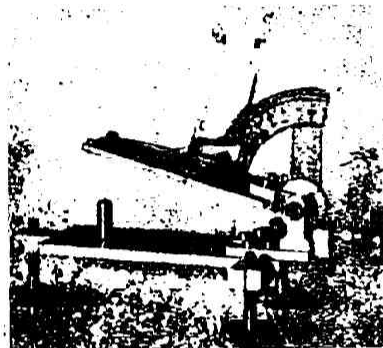
$$F = p l^2 - l^3 (\rho - \rho_0) g \dots\dots\dots (10)$$

$F$  は實際粒子と壁との間に作用する力を表はすことになる。 $F$  と  $l$  との關係を圖示すれば第五圖の様な關係が得られる。此の圖から  $l$  の値により  $F$  に極大値の存在することが解る。

Buzagh の “Abreisswinkel-methode”<sup>(23)</sup> に於ては、顯微鏡的大さの粒子の懸濁液を第六圖の



第五圖



第六圖

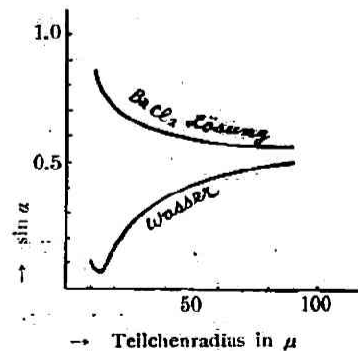
如き同器に入れて底面に均一に沈降させ後底面を靜かに傾けて、粒子の將に滑り落ちんとする時の角度を測り、此の角度から粒子と壁との間にどんな力が作用してゐるかを概算した。粒子の半径を  $r$ 、その密度を  $\rho_1$ 、水の密度を  $\rho_2$ 、 “Abreisswinkel” を  $\alpha$  とせば粒子と壁との間に作用する力  $F'$  は次式によつて與へられる。

$$F' = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_1 - \rho_2) g \sin \alpha \dots\dots\dots (11)$$

$\text{CaCO}_3$  粒子に就き、純水の場合と0.1モル  $\text{BaCl}_2$  溶液の場合とで第八表の如き結果を得てゐる。

第八表

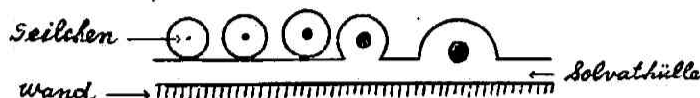
粒子の 半 徑	純 水			BaCl <sub>2</sub> 溶 液		
	$\alpha$	$\sin \alpha$	$F'$ in Dyne.	$\alpha$	$\sin \alpha$	$F'$ in Dyne.
6 $\mu$	7	0.12	0.15	reißt auch bei 90° nicht ab.		
10 $\mu$	5	0.087	0.18			
13.5 $\mu$	1.5	0.061	0.17	77	0.97	2.74
16 $\mu$	5.5	0.095	0.32	54	0.80	2.71
18 $\mu$	9	0.15	0.58	50.5	0.76	2.90
25.5 $\mu$	14	0.24	1.29	46	0.71	3.80
60 $\mu$	21	0.45	—	39	0.62	—
93 $\mu$	30	0.50	—	35	0.57	—



第七圖

純水の場合  $\alpha$  に極小値があるが、 $\text{BaCl}_2$  溶液の場合は斯様なことはない。 $\sin \alpha$  と  $r$  との關係を表はすと第七圖の様な曲線が得られる。粒子と壁との間に働く力に電解質の影響が顯著に見られる。Buzagh は lyosphere の厚さによつて此の事柄を説明せんとしてゐる。彼の考へに

よれば純水の場合は lyosphere が甚だ厚く、粒子の大きさを増すにつれて第八圖甲の如く粒子と壁との lyosphere が強く重なり合ひ、粒子は離れ難くなる。lyosphere の重なりに基づく引力と粒子の重力との差が最小となる所で  $\sin \alpha$  に極小値が出て来る。BaCl<sub>2</sub> 溶液の場合は lyosphere が甚だ薄くて第八圖乙の如く、粒子の大きさを増しても lyosphere は殆んど重なり合ふことはなく、



第八圖 甲



第八圖 乙

lyosphereの重なりに基づく引力は粒子の大小によつて餘り變りはないから、粒子の大きさを増すにつれて離れ易くなると云ふのである。懸濁液の粒子と壁との間に働く力に及ぼす電解質の影響は BaCl<sub>2</sub> 以外の鹽類にも見られる。例へば鹽化物に於ては次の順で  $\alpha$  を増す。

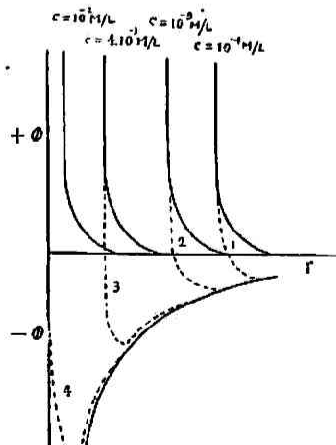


又電気泳動の測定から  $\zeta$  ポテンシャルと  $F$  との間にも大體並行關係が成立することが見出されてゐる。

次に膠質粒子間に働く力の理論的取扱方<sup>54)</sup>を考へてみる。膠質粒子間に働く力は色々の點からみて二つの成分よりなるものと解される。その一つは粒子の相對する表面の分子或はイオン間の直接的作用即ち van der Waals 引力である。London<sup>55)</sup> は量子説を用ひて、van der Waals 引力は電子軌道の瞬間的混亂から生ずる一成分を含み之が普通の分子間の距離以上に及び且つ加成性があることを示した。それ故二個の膠質粒子間の作用は含まれてゐる總ての分子或はイオンの作用の和であると云へる。

第二の成分は第一の成分と全く違つた性質のものである。此の原因は粒子或は壁の表面を取巻く液體皮膜の中に求めなければならない。此の液層は複雑な構造をしてゐるが、分散質の構成成分と分散媒とから出来てゐることは確かである。分散媒は分散質の表面に直接吸着されるのみならず、吸着されてゐるイオンにもくつつく。分散質に吸着されてゐるイオンは之と分散媒とよりなる吸着層の中で電氣二重層を作つてゐる。此の吸着層は内部抵抗の結果凝結を機械的に妨げるばかりでなく吸着電荷とイオン氛圍氣とにより Coulomb の斥力を及ぼすことになる。

Rubin<sup>56)</sup> は van der Waals 引力のポテンシャルは、粒子間の距離  $r$  の平方に逆比例して減少し、反撥力のポテンシャルは  $e^{-\alpha r}$  ( $\alpha$  は Debye Hückel によるイオンの強さを表はす函數) と共に減少するとし第九圖を得てゐる。横軸に二粒子間の距離  $r$  を、縦軸に正に反撥のポテンシャル  $+\phi$ 、負に吸引のポテンシャル  $-\phi$  を取る。横軸の上にある四曲線は KCl の異なる濃度に於ける反撥



第九圖



のポテンシャルを示す。曲線上の反撥のポテンシャルと粒子そのものに起因する索引のポテンシャルとの和が二粒子間のポテンシャルで第九圖の點線の曲線が之に相當する。曲線に極小點があれば二粒子は釣合を保つのである。曲線3には  $r=0.5\mu$  の所に釣合點が存在する。 $r$  は餘り小でない故粒子間には稍多量の分散媒が介在し、粒子はそれに働く力の釣合の爲に運動しない。之が thixotropy を示す系である。曲線4には  $r$  の甚だ小なる所に極小點がある。粒子間には分散媒が薄層にしか存在し得ない。此の系は凝結の場合に當る。

Hamaker<sup>57)</sup> は次の如くにして疎液膠質粒子間のポテンシャルを導いてゐる。Debye Hückel に依れば球狀粒子の周りの電氣ポテンシャル  $\phi_1$  は

$$\phi_1 = \frac{E}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa R}}{(xa+1)R} \quad \dots\dots\dots (12)$$

茲に  $E$  は電荷、 $\epsilon$  は透電恒數、 $R$  は粒子の中心からの距離、 $a$  は粒子の半径、 $x$  はイオンの強さを示す函数で Rubin の場合と同じきものである。電荷  $E$  の第二の粒子に依り生ぜしめられた電場の強さは

$$\phi_e = \frac{E \cdot E}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa R}}{(xa+1)R} \quad \dots\dots\dots (13)$$

第二の粒子は電氣二重層に囲まれてゐないし又第一の粒子のイオン氛圈氣を攪亂しないと云ふ假定が入つてゐる。二粒子間の距離を  $r$  とすれば  $R=r+2a$  となる。此の關係を (13) 式に代入すれば

$$\phi_e' = \frac{E^2}{\epsilon} \frac{e^{-2\kappa x}}{xa+1} \frac{e^{-\kappa r}}{r+2a} \quad \dots\dots\dots (14)$$

Bradley<sup>58</sup> に依れば二球體間の London-van der Waals 引力のポテンシャルは短い距離では、 $1/r^2$  に比例して變化する。粒子相互の不可入性を考慮して  $c/r^4$  ( $c$  は恒數) を附加する。一般にイオン間の反撥のポテンシャルは  $c/r^n$  にて表はされ普通  $n=9$  或は  $10$  がよく用ひられる。膠質粒子は水和の結果それ程反撥力は距離によりひどく變らないとみてよい。2 と  $10$  との間のどんな値を用ひても曲線の形に大した變りはない。そこで計算の便宜上  $4$  を用ひたのである  $c$  は  $c/r^4 - 1/r^2$  の最小値が  $-100$  になる様に定め  $c=25 \cdot 10^{-4}$  とした。

二球狀粒子間の全エネルギー  $\phi$  は、上に考慮した全部を加へ合せて、

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_e' + \frac{25 \cdot 10^{-4}}{r^4} - \frac{1}{r^2} \\ &= \frac{E^2}{\epsilon} \cdot \frac{e^{-2\kappa x}}{xa+1} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r+2a} + \frac{25 \cdot 10^{-4}}{r^4} - \frac{1}{r^2} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

Hamaker は彼のポテンシャルの概念により、疎液ゾルの thixotropy の存在のみならず、解膠及び凝結等の現象を簡単に説明せんとしてゐる。

以上の様な大膽な取扱方に対して異論もあるが、着想が面白いと思はれるので雛形として掲げた。

## [VI] ゲルの構造

ゲルは剛性を有し或程度の迂りに對して抵抗し元の状態に戻らうとする力がある。此の力はゲルの中の一層から次の層へ傳つて行く。此の力の傳播が起り得る方法によりどんな機構が可能か考へてみる事が出来る<sup>59)</sup>。

結晶は剛性を有する。之は結晶を構成せる分子がその廻轉を妨げ相互の位置を支配する力を

有することに起因する。結晶の歪は此の力に依つて回復される。此の力が所謂分子力と呼ばれ近距離に働く力である。

Hauser や Buzagh の考へに依れば、膠質粒子は lyosphere によつて囲まれてゐる。此の層の厚さは沈降容積に關係し、粒子の電荷やイオンの量によつて決定される。ゲルの剛性は此等の lyosphere の密な充填によつて生ずる。此の層の厚さは100分子層もあり、この際に減少し、この割合が充分高い時ゲルはゾルになるとされてゐる。

膠質粒子間に分子力よりも遙かに遠くに及ぶ力が働き、粒子の表面から或距離に於て最小のエネルギーを有すると云ふ假定は新しい説である。膠質粒子はエネルギーの最小の位置を取り、このに抵抗せんとする傾向を示す。最近 Langmuir<sup>(80)</sup> はゲルの生成、thixotropy、複屈折等を含む膠質化学の現象を説明せんとして次の様な説を出した。彼は、溶液中で膠質粒子とそれに反対の電荷を有するイオンとの間の力は、強い吸引力を表はし此の引力と熱運動及 Coulomb の斥力とのエネルギーの釣合から、NaCl の結晶格子に似た構造が膠質粒子によつて出来るものと推定した。

第三の説はゲルが膠質粒子の鎖状又は交鎖状の凝集体の網状組織から成り、此の構造が系全體に及び互に完全な分子結合をなしてゐると云ふのである。どんなにこのに抵抗を受けゲルの伸張性は結合力の引延ばされる容易さによると考へられる。

第一の説は Usher<sup>(81)</sup>, Russell 及 Rideal<sup>(82)</sup> 等に依つて批判された。lyosphere 存在の實證がなく、此の存在は分散媒に就いての吾々の知識から割出せないと言つてゐる<sup>(83)</sup>。第二の説は分子力よりも遙かに遠く及ぶ力の存在を前提としてゐる。斯様な力の存在を理論的に否定することも出来ないが、さうかと云つて直接の證明もない。第三の説は初め Schalek 及 Szegvari 等によつて thixotropy を示す。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のヒドロゾルに付き限外顯微鏡下に網状構造が認められないと云ふ理由で反對された。Usher は藤黄 (gamboge) のゲルに付き粒子が鎖状に連つて網状組織を示すのを認めた。又彼は Dowell<sup>(84)</sup> と共に非傳導性の有機溶媒中に於けるカーボンブラックのゲルは、電氣を導くが攪拌すると電氣を導かなくなることを發見した。此の事實はやはりゲルの中に連續せる組織の存在を裏書するものである。Hauser 及 Read<sup>(85)</sup> はベントナイトの懸濁液に付き網状組織を見出した。

此の網状構造説は特に棒状粒子を含むゲルの構造にうまく適用される。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> やベントナイトの粒子が棒状をしてゐることは、引力が側面よりも尖端に於て強いことを意味する。Ketelaar<sup>(86)</sup> は X 線による研究から V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造が尖端に於て強い引力を示すことを知つた。thixotropy を示す状態に於て粒子は帶電してゐるので斥力が働く。此の斥力は粒子が側面で近寄るか、或は並行になつて近寄る時強く、尖端で近寄る時は最小となる。Müller<sup>(87)</sup> は棒状粒子が尖端に於て衝突するのに最も都合がよい靜的因子 (statical factor) があることを示した。若しも膠質溶液に部分的な凝結が起るならばそれは最初尖端に起らなければならない。第十圖は thixotropy を示す状態に相當する強さのイオンを含む稀薄な V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 溶液の限外顯微鏡寫眞で、粒子の多くはその端で結合し連續した構造をなしてゐることを示す。



第十圖

## [VII] 結 語

ゾルゲル變化の機構に關し、その際の分散媒の状態の變化から、三つの異つた型のあるのを Heymann<sup>(68)</sup> は指摘した。第一の型は水酸化鐵、 $V_2O_5$  の如き thixotropic な性質を顯著に有する疎液無機膠質で、ゾルゲル變化の際分散媒の状態に變化がない。第二の型には寒天、ゼラチンの様な親液有機膠質が屬する。此等のものに於ては既に強く水和せるゾルの粒子は、水和の度を増してゲルになる。第三の型はメチルセルローズのヒドロゾルの如く、膠質粒子の脫水によつて部分的な凝結が起り、斯くして出來た粒子が寄つてゲルの構造を作る。離禁の傾向の強いゲルも此の中に入る。此の型のゲルは概して安定に存在し得ないのが多い。

第一の型に於てはゾルゲル變化の際、分散媒の状態に變化がないから粒子間に働く力が問題となる。第二、第三の型に於ては分散媒の状態の變化が、ゾルゲル變化に重要な役割をしてゐることになる。此の考へ方に對する反對説は總てのゾルゲル變化を膠質粒子の凝聚によつて説明しようとするのである。そして分散媒の状態の變化を附隨的な事項と考へてゐる。

ゲルの構造に關しては特殊のものを除いてその構造が明らかでないものが多い。構造の解つてゐるものは大抵網狀組織を示す。他のゲルも皆網狀組織の構造を有するか否か疑問である。異つた物質から出來たゲルが、悉く同一乃至はよく似た構造を有するならば面白いことであらう。

とにかくゲルに關する問題は全體をめぐる普變過的性質又は法則を引出すのに、餘りにも材料が少な過ぎると云ふのが現状である。

## 文 獻

- 1) Szegvari und Schalek, *Kolloid-Z.*, **32**, 318 (1923); **33**, 326 (1923).
- 2) Freundlich und Bircumshaw, *Kolloid-Z.*, **40**, 19 (1926).  
Aschenbrenner, *Z. physik. Chem.*, **127**, 415 (1927).
- 3) Joehims, *Kolloid-Z.*, **41**, 215 (1927).
- 4) Bugagh, *Kolloid-Z.*, **47**, 223 (1929).  
Hauser, *Kolloid-Z.*, **48**, 57 (1929).  
Freundlich, Schmidt und Lindaw, *Kolloid-Beihfte*, **36**, 43 (1932).  
木村修氏, 日本化學會誌, **56**, 1346 (昭十).
- 5) 玉蟲文一氏, 鈴木英雄氏, 日本化學會誌, **56**, 778 (昭十); **58**, 507 (昭十二).
- 6) 玉蟲文一氏, 日本化學會誌, **57**, 132 (昭十一).
- 7) 玉蟲文一氏, *Kolloid-Z.*, **76**, 171 (1936).
- 8) 谷口政勝氏, 李升基氏, 櫻田一郎氏, 工業化學雜誌, **38**, 33, 36 (昭十).
- 9) Freundlich und Abramson, *Z. physik. Chem.*, **131**, 278 (1927).
- 10) E. Heymann, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 846 (1935).
- 11) A. S. C. Lawrence, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 660 (1938).
- 12) E. Heymann, *Kolloid-Z.*, **66**, 229, 358 (1934).  
李升基氏, 化學評論, **1**, 271 (昭十).
- 13) J. Errera, *Kolloid-Z.*, **31**, 59 (1922); **32**, 157, 373 (1923); **51**, 104 (1930).
- 14) Fürth, *Ann. physik.*, **(4)**, **70**, 63 (1923).
- 15) R. Keller, *Kolloid-Z.*, **29**, 195 (1921); *Biochem. Z.*, **136**, 166 (1923).
- 16) P. Walden und Werner, *Z. physik. Chem.*, **116**, 261 (1925).
- 17) H. Sack, *physik. Z.*, **28**, 199 (1927).
- 18) Skanke und Schreiner, *physik. Z.*, **28**, 597 (1928).
- 19) R. Weber, *Z. physik.*, **70**, 711 (1931).
- 20) M. Wien, *Ann. physik.*, **(5)**, **11**, 429 (1931).
- 21) Jezewsky, *physik. Z.*, **34**, 88 (1923).
- 22) K. Lichtenecker, *physik. Z.*, **27**, 115 (1926).
- 23) W. John, *Ann. physik.*, **55**, 299 (1918).
- 24) A. Piekara, *Kolloid-Z.*, **49**, 97 (1929); **52**, 179

- (1930): 59, 13 (1932); 58, 283 (1932); *physik. Z.*, 31, 579 (1930).
- 25) Wo Ostwald, *Kolloid-Z.*, 45, 56 (1928).
- 26) G. D. Rock und Klosky, *J. physik. chemistry*, 33, 143 (1928).
- 27) R. Fricke, *Kolloid. Z.*, 56, 160 (1931).  
L. Havestadt und R. Fricke, *Z. anorg. Chem.*, 188, 357 (1930); 196, 120 (1931).
- 28) J. Errera, *Kolloid-Z.*, 51, 104 (1930).
- 29) H. Freundlich, *Kapillarchemie*, 4 aufl. Bd. II, S. 40 ff. (1932).
- 30) B. Lunge, *Z. physik. chem.*, 132, 1 (1928).
- 31) H. R. Kruyt, *Kolloid-Z.*, 33, 218 (1923).
- 32) N. Bjerrum, *Z. physik. chem.*, 110, 656 (1924).
- 33) N. Marinesco, *J. chem. physique*, 28, 51 (1931); *Kolloid-Z.*, 58, 285 (1932).
- 34) J. Errera, *J. chim. physique*, 29, 577 (1932).
- 35) J. Wyman jun, *J. biol. chem.*, 90, 443 (1922).
- 36) W. Haller und Orloff, *Kolloid-Z.*, 59, 137 (1932).
- 37) H. Kallmann und W. Kreidl, *Z. physik. chem. Abt. [A]*, 159, 322 (1932).
- 38) Freundlich, *Kapillarchemie*, IV, Aufl. S. 627.
- 39) W. B. Hardy, *Kolloid-Z.*, 46, 268 (1929).
- 40) Trillat, *Ann. physique*, (10), 6, 5 (1926).
- 41) G. S. Kistler, *J. physik. chem.*, 35, 815 (1931).
- 42) P. J. Denekamp und H. R. Kruyt, *Kolloid-Z.*, 81, 151 (1937).
- 43) 李升基氏, 櫻田一郎氏, 工業化学雑誌, 38, 36 (昭十).
- 44) Wo Ostwald, *Kolloid-Z.*, 46, 259 (1926).  
W. Haller, *Kolloid-Z.*, 49, 47 (1929); 56, 257 (1931).
- 45) E. Heymann, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 846 (1935); 32, 462 (1936).
- 46) K. Krishnamurti, *Proc. Roy. Soc.*, 124, 840 (1929); *Nature*, 124, 690 (1929).
- F. S. Donnan and Krishnamurti, *Colloid. Symp. Monogr.*, 7, 1 (1930).
- 47) H. Dungenberg de Jong, *Z. phys. Chem.*, 130, 205 (1927).
- 48) J. R. Katz, J. C. Derksen and W. F. Bon, *Rec. Trav. chim. phys. Bas.*, 50, 725 (1931); 51, 514 (1932).
- 49) J. Errera, *J. chem. physique*, 29, 577 (1932).
- 50) W. Heller et E. Vassy, *Compt. rend.*, 207, 157 (1938).
- 51) 平田文夫氏, 日本化学會誌, 58, 1156 (昭十二): 本誌, 11, 262 (昭十二).
- 52) Buzagh, *Kolloid-Z.*, 51, 105 (1930).
- 53) Buzagh, *Kolloid Z.*, 52, 40 (1930).
- 54) Buzagh, *Colloid systems*, 155 (1937).
- 55) F. London, *Z. phys. chem. [B]*, 11, 222 (1930).
- 56) 小西行雄氏, 化学評論, 2, 261 (昭十一).
- 57) Hamaker, *Rec. Trav. chim. phys. Bas.*, 56, 3, 727 (1937); *Symposium on Hydrophobic colloids*, p. 16 (1937).
- 58) R. S. Bradley, *Phil. Mag.*, 13, 853 (1932).
- 59) Goodeve, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 342 (1939).
- 60) I. Langmuir, *J. chem. physics*, 6, 873 (1938).
- 61) F. L. Usher, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 125, 143 (1929).
- 62) J. L. Russel und E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 154, 540 (1936).
- 63) J. D. Bernal, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 27 (1937).
- 64) C. M. McDowell and F. L. Usher, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 131, 409, 564 (1931).
- 65) E. A. Hanser and C. E. Read, *J. physik. chem.*, 41, 911 (1937).
- 66) J. A. A. Ketelaar, *Nature*, 137, 316 (1936).
- 67) H. Müller, *Kolloid-Beih.*, 27, 223 (1928).
- 68) E. Heymann, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 862 (1935).